

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003155

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-056628  
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10.3.2005

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2004年 3月 1日  
Date of Application:

出願番号      特願2004-056628  
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-056628]

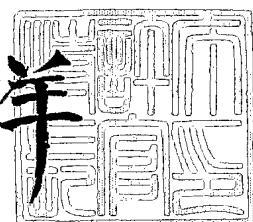
出願人      東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月 15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JP032383  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/285  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 小島 康彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 吉井 直樹  
【特許出願人】  
【識別番号】 000219967  
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099944  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高山 宏志  
【電話番号】 045-477-3234  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 062617  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9606708

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を用いたCVDにより、基板上にCu膜を成膜することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項2】

Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板上に供給する工程と、前記原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項3】

処理容器内に基板を配置し、

- (a) Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板に供給する工程、
- (b) 前記原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、
- (c) 還元性ガスを基板に供給する工程、
- (d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程

の(a)～(d)の工程を繰り返すことを特徴とする成膜方法。

## 【請求項4】

前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することを特徴とする請求項3に記載の成膜方法。

## 【請求項5】

前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することを特徴とする請求項2から請求項4のいずれか1項に記載の成膜方法。

## 【請求項6】

前記還元性ガスは、H<sub>2</sub>ガスであることを特徴とする請求項2から請求項5のいずれか1項に記載の成膜方法。

## 【請求項7】

前記原料物質は、トリフルオロ酢酸Cuを含むことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の成膜方法。

## 【請求項8】

Cu含有原料物質を基板上に供給する工程と、前記Cu含有原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施する成膜方法であって、

成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T<sub>1</sub>として前記2つの工程を交互に実施する第1成膜期間と、その後、前記還元性ガスの供給時間を前記T<sub>1</sub>よりも短い第2の時間T<sub>2</sub>として前記2つの工程を交互に実施する第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項9】

処理容器内に基板を配置し、

- (a) Cu含有原料物質を基板に供給する工程、
- (b) 前記Cu含有原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程
- (c) 還元性ガスを基板に供給する工程、
- (d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程

の(a)～(d)の工程を繰り返す成膜方法であって、

成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T<sub>1</sub>として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第1成膜期間と、その後、前記還元性ガスの供給時間を前記第1の時間T<sub>1</sub>よりも短い第2の時間T<sub>2</sub>として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項10】

前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することを特徴とする請求項9に記載の成

膜方法。

【請求項 1 1】

前記第1成膜期間は前記基板に形成されるCuが当該基板上で連続膜となるまであり、前記第2成膜期間は前記基板に形成されるCuの膜厚が目的の膜厚になるまであることを特徴とする請求項8または請求項10に記載の成膜方法。

【請求項 1 2】

前記第1の時間T1は3～20秒間であり、前記第2の時間T2は1～5秒であることを特徴とする請求項8から請求項11のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 1 3】

前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することを特徴とする請求項8から請求項12のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 1 4】

前記還元性ガスは、H<sub>2</sub>ガスであることを特徴とする請求項8から請求項13のいずれか1項に記載の成膜方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、成膜方法に関し、特に、半導体基板に対する銅（Cu）の成膜工程に適用して有効な技術に関する。

【背景技術】

【0002】

たとえば、半導体装置の高速化、配線パターンの微細化等に呼応して、アルミニウムよりも導電性が高く、かつエレクトロマイグレーション耐性等も良好なCuが配線材料として注目されている。

【0003】

このCuの成膜方法としては、Cuを含む原料ガスの熱分解反応や、当該原料ガスの還元性ガスによる還元反応にて基板上にCuを成膜するCVD（化学気相成長）法が知られている。このようなCVD法により成膜されたCu膜は、被覆性が高く、しかも細長く深いパターン内への成膜による埋め込み特性にも優れ、微細な配線パターンの形成には好適である。

【0004】

この場合、良好な膜質のCu薄膜を形成することができるCVDの一手法として、下地に原料ガスを分子（原子）層レベルの厚さで吸着させる工程と、吸着した原料ガスを還元性ガスと反応させてCu薄膜を形成する工程と、を反復することで目的の厚さの薄膜を得るALD（Atomic Layer Deposition）技術が知られている（たとえば特許文献1）。

【0005】

ところで、CuのCVDによる成膜では原料として $\beta$ -ジケトン錯体やその誘導体等を用いることが知られているが（たとえば特許文献2）、この $\beta$ -ジケトン錯体を原料としたALDでは気相状態から成膜の下地への吸着の際、濡れ性が低く、凝集が起こり、また、成膜初期のCuの核密度が低いため、表面の粗いCu膜が形成されてしまい、Cuの極薄膜の形成が困難である。

【0006】

また、ALDでは、還元性ガスによる還元工程が反応を律速しており、還元工程の時間短縮がスループットの向上には必須であるが、還元工程の時間が短いと、下地とCu膜の界面での原料からのカーボン等の不純物や下地の酸化の影響により、下地との密着性の低下や表面の粗さが顕著となり、還元時間の短縮を阻む要因となる。このため、還元工程の時間短縮によるスループットの向上と、膜質向上を同時に満たすことが困難である。

【特許文献1】特開2004-6856号公報

【特許文献2】特開2003-138378号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、Cuの薄膜を良好な膜質にて形成することが可能な成膜方法を提供することにある。

また本発明は、成膜工程のスループット向上と、Cu薄膜の面粗さの低減および下地への密着性の向上等を両立させることができ成膜方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明の第1の観点では、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を用いたCVDにより、基板上にCu膜を成膜することを特徴とする成膜方法を提供する。

【0009】

本発明の第2の観点では、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板

上に供給する工程と、前記原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施することを特徴とする成膜方法を提供する。

#### 【0010】

本発明の第3の観点では、処理容器内に基板を配置し、(a) Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板に供給する工程、(b) 前記原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、(c) 還元性ガスを基板に供給する工程、(d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程の(a)～(d)の工程を繰り返すことを特徴とする成膜方法を提供する。

#### 【0011】

本発明の第4の観点では、Cu含有原料物質を基板上に供給する工程と、前記Cu含有原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施する成膜方法であって、成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記2つの工程を交互に実施する第1成膜期間と、その後、前記還元性ガスの供給時間を前記T1よりも短い第2の時間T2として前記2つの工程を交互に実施する第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法を提供する。

#### 【0012】

本発明の第5の観点では、処理容器内に基板を配置し、(a) Cu含有原料物質を基板に供給する工程、(b) 前記Cu含有原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、(c) 還元性ガスを基板に供給する工程、(d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程の(a)～(d)の工程を繰り返す成膜方法であって、成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第1成膜期間と、その後、前記還元性ガスの供給時間を前記第1の時間T1よりも短い第2の時間T2として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法を提供する。

#### 【0013】

上記第3および第5の観点において、前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することで行うことができる。

#### 【0014】

上記第2～第5の観点において、前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することができる。また、前記還元性ガスとしては、H<sub>2</sub>ガスを用いることができる。上記第1～3の観点において、前記原料物質は、トリフルオロ酢酸Cuを含むものとすることができる。

#### 【0015】

また、第4の観点および第5の観点において、前記第1期間は前記基板に形成されるCuが当該基板上で連続膜となるまで行われ、前記第2期間は前記基板に形成されるCuの膜厚が目的の膜厚になるまで行われることが好ましい。また、前記第1の時間T1は3～20秒間、前記第2の時間T2は1～5秒とすることができます。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

上記した本発明の第1～第3の観点によれば、原料物質として用いるCuカルボン酸錯体またはその誘導体は蒸気圧が高いため、高濃度な原料ガスとして成膜を行うことができ、かつ、下地に対する濡れ性が高いため、膜厚が薄い場合でも連続した平滑な良質のCu膜の形成が可能となる。また、極性が高く基板への吸着力が大きいため、成膜速度が高くなる。さらに、生成が簡単であり、原料コストが低いというメリットもある。そして、第2および第3の観点のようにALDの手法を採用することにより、より良質な膜を高い膜厚精度で得ることができる。

#### 【0017】

また、本発明の第4および第5の観点によれば、成膜の初期に還元性ガスのラジカルにより還元反応時間を相対的に長くして、下地とCu膜の界面での原料からのカーボン等の

不純物や下地の酸化の影響を防止して連続した良好な膜質のCu薄膜を形成し、それ以降の成膜後期では、還元性ガスのラジカルによる還元反応時間を相対的に短くして、反復成膜工程の所用時間を短縮することで、成膜工程全体の所用時間を短縮するので、Cu含有原料物質にかかわらず、ALDによるCu薄膜の形成における膜質の向上と、スループットの向上とを両立させることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る成膜方法を実施する成膜装置の構成の一例を示す略断面、図2は本実施の形態の成膜方法の一例を示す線図、図3は図1の成膜装置のガス供給系の変形例を示す概略図である。

【0019】

本実施形態の成膜装置は、気密に構成された略円筒状のチャンバー1を有しており、その中には被処理体であるウエハWを水平に支持するためのサセプタ2が円筒状の支持部材3により支持された状態で配置されている。サセプタ2の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング4が設けられている。また、サセプタ2にはヒーター5が埋め込まれており、このヒーター5はヒーター電源6に接続されており、ウエハWを所定の温度に加熱する。また、サセプタ2には、接地された下部電極2aが設けられている。

【0020】

チャンバー1の天壁1aには、絶縁部材9を介してシャワーヘッド10が設けられている。このシャワーヘッド10は、上段ブロック体10a、中段ブロック体10b、下段ブロック体10cで構成されている。そして、下段ブロック体10cにはガスを吐出する吐出孔17と18とが交互に形成されている。上段ブロック体10aの上面には、第1のガス導入口11と、第2のガス導入口12とが形成されている。上段ブロック体10aの中では、第1のガス導入口11から多数のガス通路13が分岐している。中段ブロック体10bにはガス通路15が形成されており、上記ガス通路13がこれらガス通路15に連通している。さらにこのガス通路15が下段ブロック体10cの吐出孔17に連通している。また、上段ブロック体10aの中では、第2のガス導入口12から多数のガス通路14が分岐している。中段ブロック体10bにはガス通路16が形成されており、上記ガス通路14がこれらガス通路16に連通している。さらにこのガス通路16が下段ブロック体10cの吐出孔18に連通している。そして、上記第1および第2のガス導入口11、12は、ガス供給機構20のガスラインに接続されている。

【0021】

ガス供給機構20は、例えばトリフルオロ酢酸銅(Cu(TFAA)<sub>2</sub>)のようなCuカルボン酸等のCu含有原料を供給するCu原料供給源21、キャリアガスとしてのArガスを供給するArガス供給源23、還元性ガスとしてのH<sub>2</sub>ガスを供給するH<sub>2</sub>ガス供給源24を有している。

【0022】

そして、Cu原料供給源21にはガスライン25が、Arガス供給源23にはガスライン25に合流するガスライン27が、H<sub>2</sub>ガス供給源24にはガスライン28がそれぞれ接続されている。そして、ガスライン25にはマスフローコントローラ30およびその下流側に設けられたバルブ29を有し、ガスライン27、28には、マスフローコントローラ30およびマスフローコントローラ30を挟んで2つのバルブ29が設けられている。

【0023】

Cu原料供給源21およびそれに接続されるガスライン25は、ヒーター22にて、例えば200°C以下、好ましくは150°C以下に加熱されるようになっている。すなわち、Cu原料として用いるCuカルボン酸錯体(Cu(RCOO)<sub>2</sub>)は常温、常圧で固体のため、ヒーター22にてCu原料供給源21およびガスライン25を加熱して、さらに、後述のようにチャンバー1内を減圧することにより、Cuカルボン酸錯体が昇華(昇華温

度：150℃）され、ガス状態にして供給される。

【0024】

前記第1のガス導入口11にはCu原料供給源21から延びるガスライン25がインシュレータ25aを介して接続されている。また、前記第2のガス導入口12にはH<sub>2</sub>ガス供給源24から延びるガスライン28がインシュレータ28aを介して接続されている。

【0025】

したがって、プロセス時には、Cu原料供給源21からのCu含有原料ガスが、Arガス供給源23からガスライン27を通じて供給されたArガスにキャリアされてガスライン25を介してシャワー・ヘッド10の第1のガス導入口11からシャワー・ヘッド10内に至り、ガス通路13, 15を経て吐出孔17からチャンバー1内へ吐出される。なお、図1はガスライン25に接続するガスライン27からキャリアガスであるArガスが供給されるが、Cu原料供給源21の中にキャリアガスラインを設けて供給するようにしてもよい。

【0026】

一方、H<sub>2</sub>ガス供給源24からのH<sub>2</sub>ガスがガスライン28を介してシャワー・ヘッド10の第2のガス導入口12からシャワー・ヘッド10内に至り、ガス通路14, 16を経て吐出孔18からチャンバー1内へ吐出される。

【0027】

シャワー・ヘッド10には、整合器32を介して高周波電源33が接続されており、この高周波電源33からシャワー・ヘッド10と下部電極2aとの間に高周波電力が供給されることにより、シャワー・ヘッド10を介してチャンバー1内に供給された還元性ガスとしてのH<sub>2</sub>ガスがプラズマ化される。

【0028】

チャンバー1の底壁1bには、排気管37が接続されており、この排気管37には排気装置38が接続されている。そしてこの排気装置38を作動させることによりチャンバー1内を所定の真空中まで減圧することが可能となっている。また、チャンバー1の側壁にはゲートバルブ39が設けられており、このゲートバルブ39を開いた状態でウエハWが外部との間で搬入出されるようになっている。

【0029】

次に、図2を参照してこのような成膜装置によりウエハW上にCu薄膜を成膜するプロセスについて説明する。

このプロセスの実施に際しては、ヒーター5によりウエハWを、50～350℃の温度に加熱しながら排気装置38によりチャンバー1内を排気してチャンバー1内を10～1400Paに維持した状態とする。

【0030】

そして、まず、Cu原料物質としてCuカルボン酸錯体またはその誘導体、例えばトリフルオロ酢酸銅(Cu(TFAA)<sub>2</sub>)を用い、Cu原料供給源21にてガス化して、例えば、流量：0.01～1g/mi<sup>n</sup>、供給時間：0.1～5秒の条件でチャンバー1内に導入して、Cu原料が分解しない温度、例えば400℃以下、好ましくは350℃以下に加熱されたウエハWの全面に吸着させる(原料供給工程S1)。次いで、原料ガスの供給を停止し、余剰の原料ガスをチャンバー1内から減圧排気除去する(原料供給停止・残留ガス除去工程S2)。この際に、チャンバー1内に不活性ガスであるArガスを供給してページしつつ残留ガスを減圧排気除去するようにしてもよい。なお、ページガスとしては、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、H<sub>2</sub>ガス等を用いてもよい。

【0031】

その後、H<sub>2</sub>ガス供給源24から還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスをチャンバー1内に、例えば、流量：100～5000m<sup>1</sup>/mi<sup>n</sup>で導入するとともに、高周波電源33から高周波電力を供給し、H<sub>2</sub>ガスをプラズマ化して水素ラジカル(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>)を生成し、この水素ラジカル(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>)によりウエハWの表面に吸着しているトリフルオロ酢酸銅(Cu(TFAA)<sub>2</sub>)を以下の反応式のように還元する(還元性ガス供給工程S3)。この工程は

、例えば1～5秒間行われる。



【0032】

その後、H<sub>2</sub>ガスの供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内からH<sub>2</sub>ガスを減圧排気除去する（還元性ガス停止・残留ガス除去工程S4）。この結果、非常にコンフォーマルで良質なCu膜が形成される。この際に、チャンバー1内にArガスを供給してページしつつ残留ガスを減圧排気除去するようにしてもよい。ページガスとしては、上述したように、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、H<sub>2</sub>ガス等を用いてもよい。

【0033】

以上の工程S1～S4の処理を、ウエハW上に成膜されるCuの薄膜が目的の膜厚になるまで繰り返す。

【0034】

本実施の形態においては、原料ガスとして用いているCuカルボン酸錯体またはその誘導体は、下地に対する濡れ性が良好であるとともに、原料ガスの蒸気圧が高いので、高濃度のガスで成膜を行うことができ、還元性ガス供給工程S3でのH<sub>2</sub>による還元反応での成膜時に平滑で連続したCu薄膜を形成することができる。また、ALDの手法を用いているので膜質が良好になるとともに膜厚精度が高い。したがって、ホールの微細化によりPVD法ではシート層をコンフォーマルに形成することができないのに対し、本実施の形態では極薄でコンフォーマルなCu薄膜の形成に対応可能である。

【0035】

なお、上述の説明では、固体のCu(TFAA)<sub>2</sub>をCu原料供給源21で昇華させて用いる場合を示したが、図3のように気化器を用いる構成としてもよい。

【0036】

すなわち、この例では、Cu原料供給源41は、タンク等で構成され、その中にCu原料であるCu(TFAA)<sub>2</sub>は所定の溶媒に溶解されて液体状で貯留されており、このCu(TFAA)<sub>2</sub>は、バルブ29aを介して、Heガス等の圧送ガスをCu原料供給源41内に導入することで、Cu原料供給源41内の液体に挿入された配管42を圧送される。配管42にはバルブ29および液体マスフローコントローラ30aが介装されており、配管42の他端は気化器45に接続されている。この気化器45には、キャリアガス供給源43からArまたはH<sub>2</sub>等のキャリアガスを供給するガスライン44が接続されている。ガスライン44にもマスフローコントローラ30およびマスフローコントローラ30を挟んで2つのバルブ29が設けられている。

【0037】

気化器45では、Cu原料供給源41から配管42を介して圧送してきたCu(TFAA)<sub>2</sub>を含む液体を、ガスライン44からのキャリアガスの流れによって噴霧することで気化させ、原料ガスとしてガスライン25に送出する。気化器45を用いてCu原料を供給することで、効率的に原料を気化させてチャンバー1内に原料ガスを供給することができ、ウエハWへの吸着量も十分に飽和状態にことができる。気化器45からチャンバー1に至るガスライン25は、原料ガスの凝縮防止のためヒーター22にて加熱される。

【0038】

次に、図4を参照して、本発明の成膜方法の他の実施の形態について説明する。この図4の実施の形態においても、図1と同様の成膜装置を用いることができる。

【0039】

本実施の形態は、ALDプロセスでCu膜を形成する際の不都合を解消するものである。すなわち、ALDプロセスにおいては、還元性ガスによる還元工程が反応を律速しており、還元工程の時間短縮がスループットの向上には必須であるが、還元工程の時間が短いと、下地とCu膜の界面での原料からのカーボン等の不純物や下地の酸化の影響により、下地との密着性の低下や表面の粗さが顕著となる。したがって、膜質を良好にするために

はある程度の還元時間が必要となり、還元時間の短縮を阻む要因となる。このため、還元工程の時間短縮によるスループットの向上と、膜質向上を同時に満たすことが困難である。

#### 【0040】

そこで、本実施の形態では、成膜初期の第1成膜期間と、その以降の目的の膜厚までの第2成膜期間とで、還元性ガスの供給時間を変化させることで、ALDプロセスの上記技術的課題を克服して、良好な膜質のCu膜を高いスループットで形成することを可能とする。

#### 【0041】

本実施の形態において、Cu原料に制限はなく、従来から用いられている $\beta$ -ジケトン錯体もしくはその誘導体、またはアセテートを用いることができ、具体的には、 $\beta$ -ジケトン錯体の誘導体である[トリメチルビニルシリル]ヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩Cu（以下、Cu(Hfalc)TMVSと記す）が例示され、これら主成分とする常温常圧で液体、すなわち飽和蒸気圧の低い原料を使用し、図3に示すような原料供給系を用いて供給することができる。

#### 【0042】

本実施の形態の成膜に際しては、ヒーター5によりウエハWを、50～350℃の原料ガスが分解しない温度に加熱しながら排気装置38によりチャンバー1内を減圧排気してチャンバー1内圧力を10～1400Paに維持した状態とする。

#### 【0043】

そして、まず、Cu原料物質としてCu(Hfalc)TMVSを用い、これを気化させ、例えば、流量：0.01～1g/min、供給時間：0.1～5秒の条件でチャンバー1内に導入して、ウエハWの全面に吸着させる（原料供給工程S11）。次いで、余剰の原料ガスをチャンバー1内から減圧排気除去する（原料供給停止・残留ガス除去工程S12）。この際に、チャンバー1内にArガスを供給してバージしつつ残留ガス減圧排気除去するようにしてもよい。バージガスとしては、上述したように、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、H<sub>2</sub>ガス等を用いてもよい。

#### 【0044】

その後、H<sub>2</sub>ガス供給源24から還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスをチャンバー1内に、例えば、流量：100～5000ml/minで導入するとともに、高周波電源33から高周波電力を供給し、H<sub>2</sub>をプラズマ化して水素ラジカル(H<sub>2</sub>\*)を生成し、この水素ラジカル(H<sub>2</sub>\*)によりウエハWの表面に吸着しているCu(Hfalc)TMVSを還元する（還元性ガス供給工程S13）。この還元性ガス供給工程S13の時間（第1の時間T1）は3～20秒間とする。

#### 【0045】

その後、H<sub>2</sub>の供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内からH<sub>2</sub>を減圧排気除去する（還元性ガス停止・残留ガス除去工程S14）。この際に、チャンバー1内にArガスを供給してバージしつつ残留ガスを減圧排気除去するようにしてもよい。この際にもバージガスとしては、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、H<sub>2</sub>ガス等を用いてもよい。

#### 【0046】

以上の工程S11～S14の処理では、還元性ガスであるH<sub>2</sub>ガスの供給時間T1を3～20秒と長くしたので、 $\beta$ -ジケトン錯体の誘導体であるCu(Hfalc)TMVSのような下地に対する濡れ性が低い原料を使用した場合であっても、下地とCu膜の界面での原料からのカーボン等の不純物や下地の酸化の影響による密着性の低下や表面の粗さが生じることがなく、安定して良質の膜を成膜可能となる。したがって、工程S11～S14の処理は、Cu薄膜の厚さが、不純物や下地の酸化の影響による密着性の低下や表面の粗さが懸念されなくなる値になるまで繰り返す。ここまでが、第1成膜期間である。

#### 【0047】

その後、上述の第1成膜工程に連続して、以下の第2成膜工程を行う。この第2成膜期

間においては、まず、Cu原料物質としてCu(Hfalc)TMVSを用い、上記工程S11と同様の条件でこれを気化させ、チャンバー1内に導入して、ウエハWの全面に吸着させる（原料供給工程S21）。次いで、余剰の原料ガスをチャンバー1内から減圧排気除去する（原料供給停止・残留ガス除去工程S22）。

#### 【0048】

その後、H<sub>2</sub>ガス供給源24から還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスをチャンバー1内に、例えば、流量：100～5000ml/minで導入するとともに、高周波電源33から高周波電力を供給し、H<sub>2</sub>をプラズマ化して水素ラジカル(H<sub>2</sub>\*)を生成し、この水素ラジカル(H<sub>2</sub>\*)によりウエハWの表面に吸着しているCu(Hfalc)TMVSを還元する（還元性ガス供給工程S23）。この還元性ガス供給工程S23の時間（第2の時間T2）は、第1の時間T1よりも短い1～5秒間とする。その後、H<sub>2</sub>の供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内からH<sub>2</sub>を減圧排気除去する（還元性ガス停止・残留ガス除去工程S24）。余剰原料ガスおよび残留Hラジカルを減圧除去する際、Ar、N<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>ガスを供給しつつ減圧排気除去すると効果的である。

#### 【0049】

以上の工程S21～S24の処理を、ウエハW上に成膜されるCuの薄膜が目的の膜厚となるまで反復して第2成膜期間は終了する。

#### 【0050】

このように、本実施の形態においては、下地とCu膜の界面での原料からのカーボン等の不純物や下地の酸化の影響による密着性の低下や表面が粗くなることが懸念される成膜初期の第1成膜期間では、還元性ガスの供給時間T1を相対的に長い時間で成膜処理を行って良質な初期薄膜を成膜し、このような懸念がなくなった後の第2成膜期間では、還元性ガスの供給時間T2を相対的に短くしたので、第2成膜期間では工程のT1よりもT2が短くなった分だけ時間短縮することができ、コンフォーマルで良質の膜を高スループットで成膜することができる。

#### 【0051】

すなわち、本実施の形態の場合には、上述のように、第1成膜期間と、第2成膜期間で、還元性ガスであるH<sub>2</sub>ガス供給時間T1およびT2を、T1>T2として連続して成膜を行うことで、密着性が高く表面粗さが小さいCu膜を高スループットにて得ることができる。

#### 【0052】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上述いずれの実施の形態においても、還元性ガスとして、H<sub>2</sub>ガスを用いた例を示したが、NH<sub>3</sub>、ヒドラジン、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、ジクロロシラン、ジボラン、ホスフィン、等の物質を用いることもできる。

#### 【0053】

また、上記実施の形態では、還元性ガスを高周波エネルギーでプラズマ化して原料物質の還元反応を進行させることで成膜を行わせる場合を例示したが、還元性ガスの還元性によっては、高周波を印加せず、サセプタ2に設けられ、ウエハWを加熱するヒーター5等による熱エネルギーによって原料物質の還元反応を進行させることで成膜を行ってもよい。

#### 【0054】

さらに、原料物質としてCuカルボン酸錯体またはその誘導体を用いる場合には、必ずしも上記実施の形態で用いたALDの手法を用いなくてもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0055】

【図1】本発明の実施に用いられる成膜装置の構成の一例を示す略断面。

【図2】本発明の一実施の形態を実施する際のガス供給のタイミングを示すタイミングチャート。

【図3】図1の成膜装置におけるガス供給機構の変形例を示す概略図。

【図4】本発明の他の実施の形態を実施する際のガス供給のタイミングを示すタイミ

ングチャート。

【符号の説明】

【0056】

1 … チャンバー

2 … サセプタ

2 a … 下部電極

3 … 支持部材

5 … ヒーター

10 … シャワー ヘッド

20 … ガス供給機構

21, 41 … Cu 原料供給源

22 … ヒーター

23 … Ar ガス供給源

24 … H<sub>2</sub> ガス供給源

25, 27, 28, 44 … ガスライン

45 … 気化器

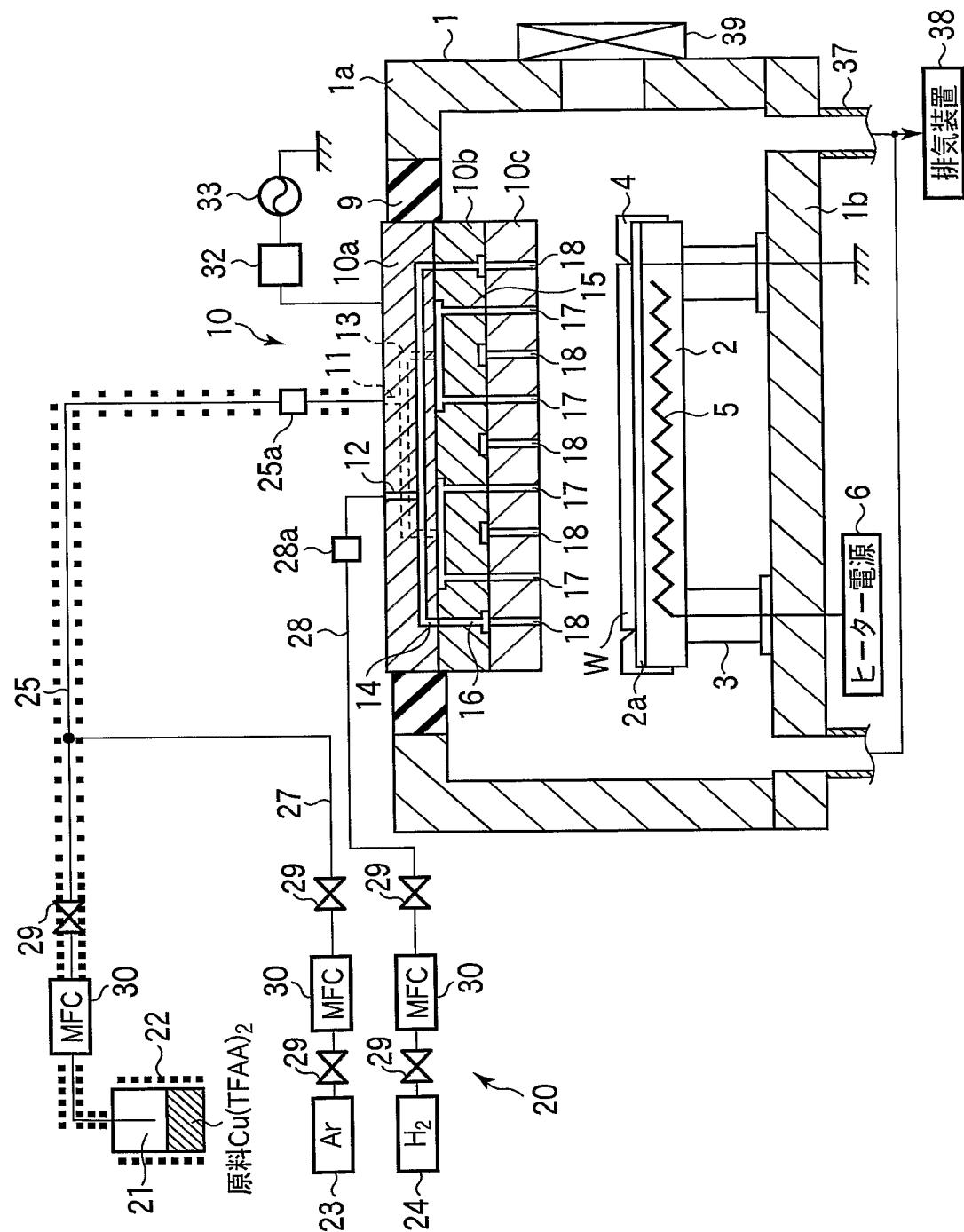
S1, S11, S12 … 原料供給工程

S2, S4, S12, S14, S22, S24 … 原料供給停止・残留ガス除去工程

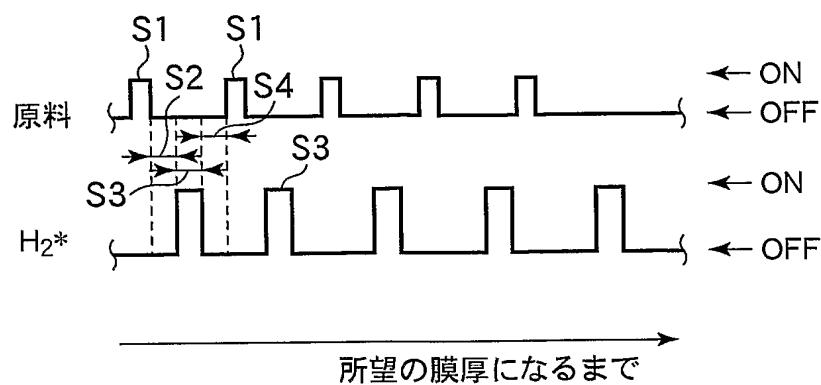
S3, S13, S23 … 還元性ガス供給工程

W … ウエハ

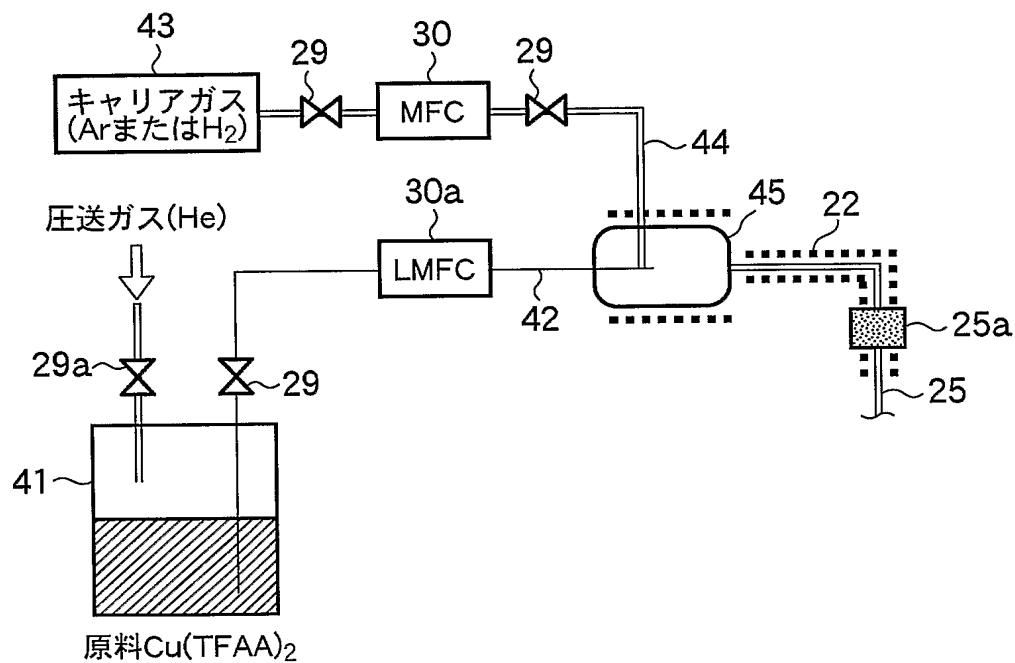
【書類名】 図面  
【図 1】



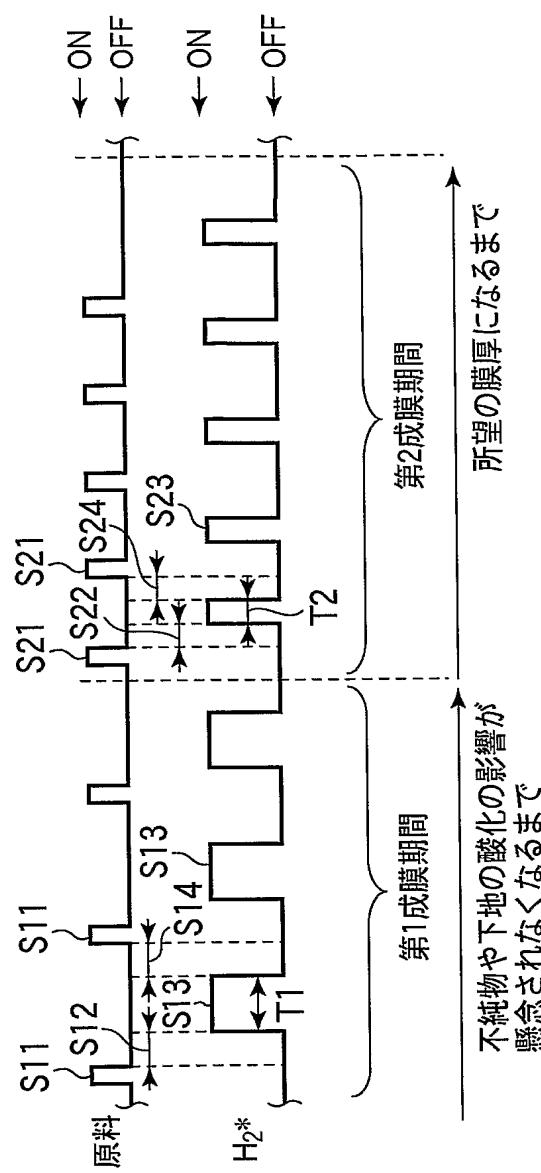
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 Cu の薄膜を良好な膜質にて形成することが可能な成膜方法を提供する。

【解決手段】 原料物質として蒸気圧が高く下地に対する濡れ性の良好な Cu カルボン酸錯体またはその誘導体を用い還元ガスとして H<sub>2</sub> を用いて原料供給工程 S 1、原料供給停止・残留ガス除去工程 S 2、還元性ガス供給工程 S 3、還元性ガス停止・残留ガス除去工程 S 4 を目的の膜厚となるまで反復する A L D (Atomic Layer Deposition) により基板上に Cu の成膜を行う。

【選択図】 図 3

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-056628
受付番号	50400334296
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 3月 2日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 3月 1日
-------	-------------

特願 2004-056628

出願人履歴情報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日 2003年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
氏 名 東京エレクトロン株式会社